

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/082817 A1

(51) 国際特許分類: C07C 5/29, B01J
27/125, 29/12, C07C 13/615, C07B 61:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003288

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 28 日 (28.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-056395 2004 年 3 月 1 日 (01.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 間瀬 淳 (MASE, Jun) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 宮本 真二 (MIYAMOTO, Shinji) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 小島 明雄 (KOJIMA, Akio) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 斎藤 昌男 (SAITO, Masao) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 草場 敏彰 (KUSABA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ADAMANTANE

(54) 発明の名称: アダマンタンの製造方法

(57) Abstract: An industrially advantageous process for producing adamantane by which high-purity adamantane reduced in coloration is efficiently produced while minimizing the loss. The process, which is for producing adamantane by isomerizing trimethylenenorbornane, comprises (A) a reaction step in which the starting material is isomerized, (B) a concentration step in which the adamantane contained in the resultant liquid reaction mixture is concentrated, (C) a crystallization step in which the adamantane concentrated is precipitated, (D) a solid-liquid separation step in which the adamantane crystals are separated from the slurry resulting from the crystallization, (E) a washing step in which the adamantane crystals isolated are washed, and (F) a drying step in which the adamantane crystals washed are dried, wherein the mass ratio of the endo-trimethylenenorbornane to the adamantane each contained in the materials to be subjected to the crystallization step (C) (endo-trimethylenenorbornane/adamantane) is 0.25 or lower.

(57) 要約: 高純度で、かつ着色が抑制されたアダマンタンを、損失を最小限に抑制しながら、効率よく製造する工業的に有利なアダマンタンの製造方法を提供する。トリメチレンノルボルナンを異性化して、アダマンタンを製造する方法において、(A) 原料を異性化する反応工程、(B) 反応生成液中のアダマンタンを濃縮する濃縮工程、(C) 濃縮されたアダマンタンを析出させる晶析工程、(D) 晶析スラリー液からアダマンタンの結晶を分離する固液分離工程、(E) 固液分離されたアダマンタンの結晶を洗浄する洗浄工程及び (F) 洗浄アダマンタンの結晶を乾燥する乾燥工程を含み、かつ上記 (C) 晶析工程で用いる晶析原料中の endo-トリメチレンノルボルナンとアダマンタンとの質量比 (endo-トリメチレンノルボルナン/アダマンタン) が 0.25 以下である、アダマンタンの製造方法である。

WO 2005/082817 A1

明 細 書

アダマンタンの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、アダマンタンの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、固体触媒を用いるアダマンタンの製造方法において、廃液処理等の厄介な操作を必要とせず、高純度で、かつ着色が抑制されたアダマンタンを、損失を最小限に抑制しながら、効率よく製造する工業的に有利なアダマンタンの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に結合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、特異な機能を示すことから、潤滑剤、あるいは農医薬原料や高機能性工業材料の原料などとして有用であることが知られている。

アダマンタンは、ジシクロペンタジエン(DCPD)を水添して得られるトリメチレンノルボルナン(TMN)を触媒により異性化させることによって得られ、そして該触媒として、工業的には塩化アルミニウムが使用される。

また、固体触媒として、陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル及びコバルト等の活性金属を含浸法で担持したものが知られている(例えば、特許文献1参照)。

- [0003] 塩化アルミニウムを触媒としてアダマンタンを製造する場合、触媒を大量に使用する必要がある上、該触媒は反応中に重質分と錯形成するため、再使用することができない。したがって、この方法を用いた場合、大量の廃アルミニウムが生成することになり、この廃棄処理は、環境汚染の問題を引き起こす原因となる。

さらに、塩化アルミニウムを用いた場合、生成したアダマンタンが着色するため、再結晶及び活性炭などによる脱色工程が必要となり、後処理工程が煩雑になるのを免れないという問題がある。

一方、陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル及びコバルト等の活性金属を含浸法で担持した触媒を用いるアダマンタンの製造方法においては、塩化水素を共存させないと収率が低い(TMN転化率79.5%、アダマンタン選択率10.

1%、アダマンタン収率8.0%)。したがって、塩化水素は不可欠であり、塩化水素の強腐食性のため、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要があるなどの問題を有している。

[0004] そこで、このような問題に対処するために、本発明者らは、研究を重ね、塩化水素を用いなくて金属担持固体酸触媒を用いたアダマンタンの効果的な製造方法を見出したが、この方法においては、異性化触媒と、該触媒の反応場での使用方法は提案されているものの、生成したアダマンタンの分離精製処理までを含む工業的なアダマンタンの製造技術については開示されていない。

[0005] 特許文献1:特公昭52-2906号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような状況下で、高純度で、かつ着色が抑制されたアダマンタンを、損失を最小限に抑制しながら、効率よく製造する工業的に有利なアダマンタンの製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、トリメチレンノルボルナンを異性化した反応生成液に特定の工程を施すと共に、晶析工程で用いる晶析原料中のendo-トリメチレンノルボルナンの量を規定することにより、上記目的が達成されることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、以下の製造方法を提供するものである。

1. トリメチレンノルボルナンを異性化して、アダマンタンを製造する方法において、(A)原料を異性化する反応工程、(B)反応生成液中のアダマンタンを濃縮する濃縮工程、(C)濃縮されたアダマンタンを析出させる晶析工程、(D)晶析スラリー液からアダマンタンの結晶を分離する固液分離工程、(E)固液分離されたアダマンタンの結晶を洗浄する洗浄工程及び(F)洗浄アダマンタンの結晶を乾燥する乾燥工程を含み、かつ上記(C)晶析工程で用いる晶析原料中のendo-トリメチレンノルボルナンとアダマンタンとの質量比(endo-トリメチレンノルボルナン/アダマンタン)が0.25以下であることを特徴とするアダマンタンの製造方法。

2. 異性化する反応工程において、固体触媒を用いる上記1に記載のアダマンタンの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、アダマンタンの製造方法において、高純度で、かつ着色が抑制されたアダマンタンをロスを最小限に抑制しながら、効率よく製造する工業的に有利なアダマンタンの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明のアダマンタンの製造方法においては、下記の各工程、すなわち(A)反応工程、(B)濃縮工程、(C)晶析工程、(D)固液分離工程、(E)洗浄工程及び(F)乾燥工程が施される。

次に、各工程について説明する。

[0010] (A)反応工程

この反応工程は、トリメチレンノルボルナン(以下、TMNと略記することがある。)を回分式又は連続式で異性化してアダマンタンを生成させる工程である。

トリメチレンノルボルナン[テトラヒドロジシクロペンタジエン]は、ジシクロペンタジエンを、水素添加用触媒を用いて水素添加することにより、容易に得ることができる。この際用いる水素添加用触媒としては、水素化活性を有する触媒であればよく、特に制限されず、例えば、ラネーニッケル及び白金等を、好ましく挙げることができる。

また、水素化反応器の形式については特に制限はなく、例えば、触媒を充填し、原料を連続的に供給する、いわゆる固定床連続反応器を用いることができるが、これに限定されるものではなく、連続式、回分式に限らず、通常、固液接触型、固気接触型のあらゆる形式のものが利用可能である。

[0011] ジシクロペンタジエンは、直接供給してもよいし、溶媒と共に供給してもよい。この際、溶媒比は、ジシクロペンタジエン1質量部に対して、通常0〜10質量部程度、好ましくは0〜3質量部である。

また、この水素化反応は発熱反応であり、ここで得られた反応生成物を、直接異性化工程に供給することで、異性化反応に必要な温度にするためのエネルギーを最小限に抑えることができる。

この水素化反応の条件としては、反応温度は、通常0〜500℃程度、好ましくは50〜200℃、圧力は、通常、常圧〜10MPa程度、好ましくは1〜5MPa、水素／原料化合物モル比は、通常2以上である。

異性化反応に用いる固体触媒としては特に制限はないが、固体酸触媒、特に、金属担持固体酸触媒が好ましく、また塩化アルミニウムを用いることもできる。この金属担持固体酸触媒における金属種としては、周期律表第8族〜第10族に属する金属、さらに具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金が好適なものとして挙げられる。これら金属の中でも、特に、白金を担持させた固体酸触媒が好ましい。

また、これら金属を担持する固体酸としては、A型ゼオライト、L型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト及びZSM-5等の各種ゼオライト、シリカアルミナ、アルミナ及びヘテロポリ酸等の金属酸化物が好適なものとして挙げられる。これら固体酸の中でも、X型ゼオライトやY型ゼオライトが特に好ましい。

[0012] そして、このゼオライトを担体として金属担持固体酸触媒を製造する方法については、上記金属の中の少なくとも一種をイオン交換法又は含浸法によってゼオライトに担持することにより得ることができる。

ここで、イオン交換法による場合、上記金属の金属塩又は金属錯塩水溶液をゼオライトに接触させ、ゼオライト中のカチオンサイト(H^+ 、 NH_4^{+} 等)をイオン交換し、乾燥した後、焼成することにより得ることができる。

また、含浸法による場合、上記の金属塩又は金属錯塩水溶液をゼオライトと混合した後、ロータリーエバポレーター等を用いて蒸発乾固させ、含浸担持することにより得ることができる。このようにして得られる触媒の形態は、粉末状及び粒状のいずれであってもよい。

また、異性化反応に用いる反応器の形状については特に制限はなく、例えば、触媒を充填し、原料を連続的に供給する、いわゆる固定床連続反応器を用いることができるが、これに限定されるものではなく、連続式、回分式に限らず、通常の固液接触型、固気接触型のあらゆる形式のものが利用可能である。

[0013] この異性化反応において、TMNは、精製して反応に用いてもよく、また精製せず

に、直接用いてもよい。いずれの場合も溶媒と共に用いることができる。この際の溶媒比は、TMN1質量部に対して、通常0〜10質量部程度、好ましくは0〜3質量部である。TMNを精製せずに直接用いる場合には、水素化工程で使用された溶媒の一部を除去したり、新たに追加することで、上記溶媒比に調整することができる。

異性化反応の条件としては、反応温度は、通常150〜500℃程度、好ましくは200〜400℃、圧力は、通常、常圧〜20MPa程度、好ましくは2〜8MPaであり、水素共存下に反応させるのが収率向上の点から好ましい。また、WHSV(重量空間速度)は、TMN転化率を向上させる点から、通常5.0h⁻¹以下程度であり、好ましくは0.01〜5.0h⁻¹である。

[0014] さらに、本発明においては、TMNを異性化するに際して、単環式飽和炭化水素化合物、芳香族化合物、水及び／又はアルコール類を併存させて反応を行うことができる。ここで、併存させる単環式飽和炭化水素化合物としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等が挙げられる。特に、シクロヘキサン若しくはエチルシクロヘキサン又はこれらの混合物が好適である。

また、芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素化合物；フェノール、ベンズアルデヒド、安息香酸、ベンジルアルコール及びアニソール等の含酸素芳香族化合物；アニリン及びニトロベンゼン等の含窒素芳香族化合物；クロルベンゼン及びブロモベンゼン等の含ハロゲン芳香族化合物等が挙げられる。

これら芳香族化合物の中でも、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素化合物がより好ましく、さらにベンゼンが特に好ましい。

一方、アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール及びベンジルアルコール等の一価アルコールや、エチレングリコール及びグリセリン等の多価アルコール等が挙げられる。

これらの併存させる化合物の添加量は、特に制限はなく、各種状況に応じて適宜選定することができる。

[0015] (B)濃縮工程

この濃縮工程は、上記異性化工程で得られた異性化反応生成液を、回分式又は連続式にてフラッシュ塔又は蒸留塔を、単独又は複数組み合わせる濃縮処理を行い、溶媒や軽質の副生物(不純物)を除去し、次の晶析工程で、効率よく晶析できる濃度まで濃縮する工程である。

この濃縮工程においては、通常、未反応の水素等の軽質ガスをフラッシュ塔で除去し、蒸留塔1塔で濃縮を完了する。そして、アダマンタンの濃度として、通常10～50質量%、好ましくは20～40質量%になるように濃縮する。この濃縮率が低すぎると、晶析工程でのアダマンタンの回収効率が悪くなり、一方、濃縮率が高すぎると不純物も相対的に濃縮され、晶析工程において不純物がアダマンタンに取り込まれやすくなる。

本発明においては、濃縮液中のendo-トリメチレンノルボルナン(以下、endo-TMNと略記することがある。)の含有量を、endo-TMN/アダマンタン(質量比)0.25以下、好ましくは0.20以下となるように制御することにより、APHA色が5以下の製品を得ることができる。

上記APHA色は、アダマンタンの結晶をテトラヒドロフラン(THF)に、アダマンタンの結晶/THF(質量比)=1/10となるように溶解させ、この溶液の吸光度を波長375nmの光により測定することにより求めることができる。具体的には、APHA標準液を用いて、あらかじめ吸光度とAPHA色の関係を示す検量線を作成しておき、測定値をAPHA色に換算することにより求めることができる。検量線の作成は、キシダ化学(株)製の「色度標準液1000度」をAPHA色で1000とし、この標準液を蒸留水で1000分のn(体積分率)に希釈することにより、APHA色n(n=1、5、10、20、100)の液を調製し、波長375nmにおける吸光度を測定することにより行った。

[0016] 次の晶析工程で用いる濃縮液におけるendo-TMNの含有量を低く抑えることにより、APHA色が5以下の製品を得ることができる理由は、以下のとおりである。すなわち、アダマンタンの異性化反応では副生成物が非常に多く生成されるため、着色の原因物質を特定するのは困難である。endo-TMNは、上記の方法でAPHA色を測定すると1であるため、endo-TMN自体は着色物質ではないが、晶析操作によりendo-TMNがアダマンタンの結晶に取り込まれると、それと同時に、着色原因となる物

質がアダマンタンの結晶中に取り込まれ易くなり、着色の要因となってしまう。濃縮液中のendo-TMN含有量を低く抑えることにより、APHA色が5以下の製品を得ることができる。

[0017] (C) 晶析工程

この晶析工程は、上記濃縮工程で得られた濃縮液から、アダマンタンを回分式又は連続式にて晶析させる工程である。

晶析操作としては、一般的な冷却晶析又は蒸発晶析あるいはそれらの組合わせを用いることができる。晶析操作における操作温度は、前記濃縮液のアダマンタンの濃度に依存する。連続晶析の場合は、通常 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。この温度が -20°C 以上であると、冷却にエネルギーの消費を抑えることができ、 50°C 以下であると、溶媒に対するアダマンタンの溶解度が小さく、アダマンタンの回収効率が向上する。また、その他いずれの晶析方法においても、同様の理由から、アダマンタンの溶解度が $0.5\sim 25$ 質量%程度、好ましくは $5\sim 15$ 質量%になる温度が、晶析工程での最終温度とするのが有利である。

1回の晶析で、品質上問題となる不純物が取込まれた場合には、晶析後にただちに再結晶することもできるし、後工程である固液分離工程、洗浄工程の後に、再結晶、固液分離工程、洗浄工程を複数回繰り返すこともできる。

[0018] (D) 固液分離工程

この固液分離工程は、上記晶析工程で析出したアダマンタンの結晶と溶媒とを、晶析スラリー液から回分式又は連続式にて分離する工程である。

固液分離操作としては、ろ布や焼結金属等を使用した一般的な方法を用いることができる。

固液分離の程度は、分離された結晶ケーキ中の含液率が 50 質量%以下程度、好ましくは $5\sim 30$ 質量%になるのが望ましい。

母液の系外への排出量や再循環量は、母液中に含まれるアダマンタンの濃度やその他の不純物濃度、又はプロセス内の流量バランスなどにより、適宜調整することで、効率的に目標とする純度の製品を得ることができる。

[0019] (E) 洗浄工程

この洗浄工程は、上記の固液分離で十分に除去できなかった溶媒を、洗浄溶媒を用いて洗浄除去する工程である。

洗浄溶媒としては、ほとんどの有機溶媒が使用可能であるが、次工程の乾燥工程で処理する場合は、乾燥が容易な低沸点の溶媒が好ましく、通常沸点が150℃以下の溶媒が好適である。このような溶媒の例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、酢酸、四塩化炭素、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレン等を挙げることができる。特に、石油精製あるいは石油化学工場から得られる沸点150℃以下の中間留分は、安価であり、最適である。

洗浄操作温度は、通常、室温から洗浄溶媒の沸点以下の範囲、好ましくは-20〜50℃である。

[0020] (F) 乾燥工程

この乾燥工程は、前記の洗浄工程で得られた洗浄アダマンタンの結晶を乾燥処理する工程である。

この乾燥処理は、減圧型及び加熱型等の工業的に使用されている一般的な乾燥機を用いることができる。また、乾燥方法は、連続式及び回分式のいずれであってもよい。

乾燥処理の目的は、洗浄溶媒の除去にあるので、前記洗浄工程で使用する溶媒の種類に応じて、その操作条件は異なるが、通常、圧力は常圧以下、好ましくは5〜101kPaであり、また温度は洗浄溶媒の沸点以下、好ましくは20〜60℃である。

このようにして、廃液処理等の厄介な操作を必要とせず、高純度で、かつ着色が抑制されたアダマンタンを、損失を最小限に抑制しながら、効率よく製造することができる。

実施例

[0021] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例1(金属担持固体酸触媒の調製)

純水2000gに、ナトリウムイオン交換されたY型ゼオライト235gを攪拌懸濁し、これに希薄な硝酸水溶液を添加して、懸濁スラリーのpHを5.5とした。次いで、硝酸ランタン六水和物246gを温水500gに溶解してなる溶液を、上記懸濁スラリーに徐々に混合した。

その後、90℃に加温して30分攪拌した後、ろ過洗浄し、次いで、洗浄ケーキを110℃で1晩乾燥処理し、さらに600℃で3時間焼成した。この焼成粉末を再度純水2000gに攪拌懸濁してなるスラリーに、硫酸アンモニウム228gを添加し、95℃で30分間攪拌した後、ろ過洗浄した。この洗浄ケーキを再度水2000gに懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して2回行った。

その後、110℃で1晩乾燥処理した後、これを管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。次いで、得られた粉末を純水2000gに懸濁し、25質量%硫酸32gをゆっくり添加した後、95℃で30分間加熱した。

その後、ろ過洗浄を行った後、これを再度純水2000gに懸濁し、1.71質量%の塩化テトラアンミン白金水溶液180gを添加して、60℃にて30分間攪拌を行った。これをろ過洗浄した後、110℃で1晩乾燥処理することにより、白金0.87質量%をイオン交換により担持したLa含有Y型ゼオライトからなる触媒を得た。

[0022] 実施例1

(1) 反応・濃縮工程

調製例1で得た触媒20gを、ステンレス鋼製反応管に充填し、空気気流下、300℃で3時間焼成した。窒素置換した後、常圧、水素気流下、300℃で2時間水素還元した。その後、TMNをデカリンに溶解させた78質量%溶液及び水素の供給を開始し、300℃、5MPa、WHSV=2.4h⁻¹、水素/TMN(モル比)=2の条件で、連続的に異性化反応を行った。反応成績は、TMN転化率82%、アダマンタン収率11%であった。

反応生成液は、塔底温度180℃、15段の蒸圧蒸留により、アダマンタン濃度が30.0質量%になるまで濃縮した。濃縮液中には、未反応TMN49.1質量%(endo-TMN=0.4質量%、exo-TMN=48.7質量%)、副生成物16.0質量%が含まれていた。

[0023] (2) 精製工程

上記(1)で得た濃縮液を晶析原料とし、その300gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。このときのendo-TMN／アダマンタン(質量比)は0.01であった。攪拌を継続しながら、10℃までゆっくり冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。次に、このスラリーを70 μ mガラスフィルターでろ過した。得られたアダマンタン結晶は、未反応TMNを15質量%、副生成物を5質量%含んでいた。70 μ mガラスフィルター上で、アダマンタン結晶75gにイソプロピルアルコール75gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

洗浄後の結晶から、風乾によりイソプロピルアルコールを蒸発させ、乾燥後の結晶59gを得た。この結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、TMNの含有量が1質量%、副生成物の含有量が1質量%であり、純度98質量%のアダマンタンを得た。

得られたアダマンタン結晶の着色を以下のようにして測定した。すなわち、アダマンタン結晶をテトラヒドロフラン(THF)に、アダマンタン結晶／THF(質量比)=1／10となるように溶解させ、この溶液の吸光度を波長375nmの光により測定した。APHA標準液を用いて、あらかじめ吸光度とAPHA色の関係を示す検量線を作成しておき、測定値をAPHA色に換算したところ、APHA色で1であった。

[0024] 実施例2

(1) 反応・濃縮工程

実施例1(1)において、WHSV=4.8h⁻¹とした以外は、実施例(1)と同様に異性化反応を行った。反応成績は、TMN転化率60%、アダマンタン収率8%であった。

反応生成液は、塔底温度180℃、15段の蒸圧蒸留により、アダマンタン濃度が30.0質量%になるまで濃縮した。濃縮液中には、未反応TMN53.7質量%(endo-TMN=6.0質量%、exo-TMN=47.7質量%)、副生成物11.2質量%が含まれていた。

(2) 精製工程

上記(1)で得た濃縮液を晶析原料とし、その300gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。このときのendo-TMN／アダマンタン(質量比)は0.2であった。攪拌を継続しながら、10℃までゆっくり冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したス

ラリーを得た。次に、このスラリーを70 μ mガラスフィルターでろ過した。得られたアダマンタン結晶は、未反応TMNを18質量%、副生成物を2質量%含んでいた。70 μ mガラスフィルター上で、アダマンタン結晶75gにイソプロピルアルコール75gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

洗浄後の結晶から、風乾によりイソプロピルアルコールを蒸発させ、乾燥後の結晶59gを得た。この結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、TMNの含有量が3質量%、副生成物の含有量が1質量%であり、純度96質量%のアダマンタンを得た。

得られたアダマンタン結晶の着色を、実施例1(2)と同様の方法により測定したところ、APHA色で5であった。

[0025] 比較例1

(1) 反応・濃縮工程

実施例1(1)において、WHSV=6.0h⁻¹とした以外は、実施例(1)と同様に異性化反応を行った。反応成績は、TMN転化率40%、アダマンタン収率6%であった。

反応生成液は、塔底温度180℃、15段の常圧蒸留により、アダマンタン濃度が30.0質量%になるまで濃縮した。濃縮液中には、未反応TMN52.5質量%(endo-TMN=24.4質量%、exo-TMN=28.1質量%)、副生成物13.1質量%が含まれていた。

(2) 精製工程

上記(1)で得た濃縮液を晶析原料とし、その300gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。このときのendo-TMN/アダマンタン(質量比)は0.81であった。攪拌を継続しながら、10℃までゆっくり冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。次に、このスラリーを70 μ mガラスフィルターでろ過した。得られたアダマンタン結晶は、未反応TMNを18質量%、副生成物を2質量%含んでいた。70 μ mガラスフィルター上で、アダマンタン結晶75gにイソプロピルアルコール75gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

洗浄後の結晶から、風乾によりイソプロピルアルコールを蒸発させ、乾燥後の結晶59gを得た。この結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、TMNの含有量が7質量%、副生成物の含有量が1質量%であり、純度92質量%のアダマンタンを得た。

得られたアダマンタン結晶の着色を、実施例1(2)と同様の方法により測定したところ、APHA色で9であった。

[0026] 比較例2

実施例1(1)で得られた濃縮液に、endo-TMN及びアダマンタンを添加し、アダマンタン濃度が30.0質量%、TMN56.3質量% (endo-TMN=24.3質量%、exo-TMN=32.0質量%)、副生成物10.5質量%になるように調製した。

この調製液をを晶析原料とし、その300gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。このときのendo-TMN／アダマンタン(質量比)は0.81であった。攪拌を継続しながら、10℃までゆっくり冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。次に、このスラリーを70 μ mガラスフィルターでろ過した。得られたアダマンタン結晶は、未反応TMNを18質量%、副生成物を2質量%含んでいた。70 μ mガラスフィルター上で、アダマンタン結晶75gにイソプロピルアルコール75gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

洗浄後の結晶から、風乾によりイソプロピルアルコールを蒸発させ、乾燥後の結晶59gを得た。この結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、TMNの含有量が7質量%、副生成物の含有量が1質量%であり、純度92質量%のアダマンタンを得た。

得られたアダマンタン結晶の着色を、実施例1(2)と同様の方法により測定したところ、APHA色で9であった。

[0027] 実施例3

(1)反応・濃縮工程

反応容器に、無水塩化アルミニウム500g及び1,2-ジクロロエタン650mLを仕込み、攪拌した後、endo-TMN1400gを1,2-ジクロロエタン700mLに溶解させた溶液を、氷冷過にゆっくり滴下した後、60℃で2時間加熱・攪拌し、異性化反応を行った。反応成績は、TMN転化率30%、アダマンタン収率15%であった。反応終了後、14.7kPa、60℃で1,2-ジクロロエタンを留去した。

留去残渣をヘキサンで抽出処理し、次いで、ヘキサン抽出液を、塔底温度180℃、15段の常圧蒸留により、アダマンタン濃度が30.0質量%になるまで濃縮した。濃縮液中には、未反応TMN70.1質量% (endo-TMN=0.5質量%、exo-TMN=6

9. 6質量%)が含まれており、副生成物は0質量%であった。

[0028] (2) 精製工程

上記(1)で得た濃縮液を晶析原料とし、その300gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。このときのendo-TMN／アダマンタン(質量比)は0.02であった。攪拌を継続しながら、10℃までゆっくり冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。次に、このスラリーを70 μ mガラスフィルターでろ過した。得られたアダマンタン結晶は、未反応TMNを15質量%、副生成物を5質量%含んでいた。70 μ mガラスフィルター上で、アダマンタン結晶75gにイソプロピルアルコール75gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

洗浄後の結晶から、風乾によりイソプロピルアルコールを蒸発させ、乾燥後の結晶59gを得た。この結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、TMNの含有量が1質量%、副生成物の含有量が1質量%であり、純度98質量%のアダマンタンを得た。

得られたアダマンタン結晶の着色を、実施例1(2)と同様の方法により測定したところ、APHA色で1であった。

[0029] 比較例3

実施例3(1)で得られた濃縮液に、endo-TMN及びアダマンタンを添加し、アダマンタン濃度が29.9質量%、TMN70.1質量%(endo-TMN=24.3質量%、exo-TMN=45.8質量%)、副生成物0質量%になるように調製した。

この調製液を晶析原料とし、その300gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。このときのendo-TMN／アダマンタン(質量比)は0.81であった。攪拌を継続しながら、10℃までゆっくり冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。次に、このスラリーを70 μ mガラスフィルターでろ過した。得られたアダマンタン結晶は、未反応TMNを18質量%、副生成物を2質量%含んでいた。70 μ mガラスフィルター上で、アダマンタン結晶75gにイソプロピルアルコール75gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

洗浄後の結晶から、風乾によりイソプロピルアルコールを蒸発させ、乾燥後の結晶59gを得た。この結晶をガスクロマトグラフィーで分析したところ、TMNの含有量が7質量%、副生成物の含有量が1質量%であり、純度92質量%のアダマンタンを得た。

得られたアダマンタン結晶の着色を、実施例1(2)と同様の方法により測定したところ、APHA色で9であった。

請求の範囲

- [1] トリメチレンノルボルナンを異性化して、アダマンタンを製造する方法において、(A)原料を異性化する反応工程、(B)反応生成液中のアダマンタンを濃縮する濃縮工程、(C)濃縮されたアダマンタンを析出させる晶析工程、(D)晶析スラリー液からアダマンタンの結晶を分離する固液分離工程、(E)固液分離されたアダマンタンの結晶を洗浄する洗浄工程及び(F)洗浄アダマンタンの結晶を乾燥する乾燥工程を含み、かつ上記(C)晶析工程で用いる晶析原料中のendo-トリメチレンノルボルナンとアダマンタンとの質量比(endo-トリメチレンノルボルナン／アダマンタン)が0.25以下であることを特徴とするアダマンタンの製造方法。
- [2] 異性化する反応工程において、固体触媒を用いる請求項1に記載のアダマンタンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C5/29, B01J27/125, 29/12, C07C13/615//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C5/29, C07C13/615

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-59510 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Examples & WO 2004/011405 A1	1, 2
X	JP 2004/59511 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Examples & WO 2004/011405 A1	1, 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May, 2005 (11.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004/51484 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Example 3 & WO 2002/48077 A1 & EP 1342708 A1 & US 2003/018228 A1	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C5/29, B01J27/125, 29/12, C07C13/615 // C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C5/29, C07C13/615

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-59510 A (出光石油化学株式会社), 2004. 2. 26, 【実施例】 & WO 2004/011405 A1	1, 2
X	JP 2004/59511 A (出光石油化学株式会社), 2004. 2. 26, 【実施例】 & WO 2004/011405 A1	1, 2
X	JP 2004/51484 A (出光石油化学株式会社), 2004. 2. 19, 【実施例 3】 & WO 2002/48077 A1 & EP 1342708 A1 & US 2003/018228 A1	1, 2

C欄の続きにも文献が列举されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3554